```
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.
AA- 1999-470097/ 199940
XR- <XRAM> C99-1381211
TI- Hydrocarbyl-substituted organosilicon compounds especially for treating
    textiles or ceramic hobs!
PA- WACKER CHEM GMBH (WACK ) |
AU- <INVENTORS> DAUTH J; LAUTENSCHLAGER H; MAHR G!
NC- 001|
NP- 001|
PN- DE 19807022
                 A1 19990826 DE 1007022
                                            A 19980219 199940 B
AN- <LOCAL> DE 1007022 A 19980219|
AN- <PR> DE 1007022 A 19980219|
FD- DE 19807022
                 A1 C08G-077/38|
LA- DE 19807022(12)|
AB- <PN> DE 19807022 A1|
AB- <NV> NOVELTY - Hydrocarbyl-substituted organosilicon compounds (I) are
    new. I
AB- <BASIC> DETAILED DESCRIPTION - Hydrocarbyl-substituted organosilicon
    compounds of formula (I), which contain at least one A group per
    molecule, are new;
       AaRbSiXcO(4-a-b-c)/2 (I)
       R=monovalent, optionally substituted 1-30C hydrocarbyl;
       X=Cl, -R1 or a group of formula (II);
       -R2((CH(CH3)CH2O) e(CH2CH2O) f((CH2)4O) gR3) y-1 (II)
       A=group of formula (III);
       -R4 (CnH2n+1) y-1 (III)
       R1=H or 1-8C alkyl, optionally with ether O atoms in the chain;
       R2, R4=di, tri or tetravalent 2-30C hydrocarbyl group, which may
    have o in the chain and is substituted by group(s) of formula -COO-,
    -CONR3, -SO2-NR3-, -NR3-, -Nless than, -S-;
       y, y'=2,3 or 4, according to the valency of R2 and R4;
       R3=H or 1-20C hydrocarbyl, optionally substituted by -C(0)-;
       e, f, g=0-200;
       e+f +g=at most 1;
       n=1-40;
       a=0, 1 or 2;
       b, c=0,1, 2 or 3;
       a+b+c=at most 4.
       INDEPENDENT CLAIMS are also included for (a) textiles or cooking
    areas (ceramic hobs) treated with (I); and (b) the preparation of (I).
       USE - (I) are used for treating textiles or cooking areas (ceramic
    hobs) (claimed). They are also useful for all the same purposes as
    existing hydrocarbyl-substituted organosilicon compounds, e.g. for
    treating woven, knitted and nonwoven textiles, textile fibers and
    leather, in cosmetics, cleaning agents, polishes and lacquers and in
    the building industry.
       ADVANTAGE - (I) are hydrophobic and highly resistant to detergents.
    If required, they can also be made hydrophilic. Residual amine groups
    in (I) give a soft feel and little tendency to discolor in textile,
    carpet and fiber finishes. (I) can be prepared very easily and with
    very high conversion and the hydrophobic character can be adjusted
    easily and as required by modifying the polymer structure and chain
    length or silane structure. No transition or heavy metals are needed
    and the reaction temperature is low.
       pp; 12 DwgNo 0/01
AB- <TF> TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Compounds: (I) have an
    average molecular weight of 400-1,000,000 g/mole.
       Preparation: (claimed) (I) are prepared by reacting organosilicon
    compounds containing units of formula (IV), especially compounds of
```

```
formula (V), with alkyl (meth)acrylates or N-alkyl-(meth)acrylamides of
    formula (VI);
        EaRbSiCcO(4-a-b-c)/2 (IV)
        EhR3-hSiO(SiR2O)o(SiREO)mSiR3-hEh (IX)
        CH2=CR8-CO-Z-CnH2n+1 (VI)
        E=a group of formula (VII) or (VIII);
        -R5-(NR6-CH2-CH2)d-NR62 (VII)
        (VI) is used in an amount of 0.001-10 mole per mole E group in the
   organosilicon compound containing groups of formula (IV).
DE- <TITLE TERMS> HYDROCARBYL; SUBSTITUTE; COMPOUND; TREAT; TEXTILE;
   CERAMIC; HOB|
DC- A25; A26; A28; A87; D18; D21; E11; E19; F02; F06; G02|
IC- <MAIN> C08G-077/38|
IC- <ADDITIONAL> C07F-007/18; C08G-077/388; C08G-077/392; C08G-077/46;
    D06M-015/643|
MC- <CPI> A06-A00D; A10-E; A10-E19; D08-B; E05-E; F01-H06; F03-C02A;
   G02-A01; G02-A05; G02-C|
FS- CPI | |
```

DE 198 07 022

(19) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**



DEUTSCHES PATENT- UND **MARKENAMT**

Offenlegungsschri ® DE 198 07 022 A 1

(21) Aktenzeichen: 198 07 022.5 (2) Anmeldetag: 19. 2.98 (3) Offenlegungstag: 26. 8.99

(5) Int. Cl.⁶: C 08 G 77/38 C 08 G 77/388

C 08 G 77/392 C 08 G 77/46 C 07 F 7/18 D 06 M 15/643 // C09G 1/00,C08G 77/10

(7) Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

(72) Erfinder:

Dauth, Jochen, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen, DE; Lautenschlager, Hans, Dipl.-Chem. Dr., 84533 Haiming, DE; Mahr, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen, DE

(56) Entgegenhaltungen:

DE-PS DE-OS	29 52 756 33 27 926
DE-OS	33 21 289
••	
DE	25 58 523 A1
FR	12 77 165
GB	11 72 479
GB	10 83 476
GB	10 41 870
US	41 24 523
US	36 81 122
US	35 18 047
US	34 79 290
EP	5 48 789
EP	4 75 363
EP	3 62 048
EP	3 39 137
EP	28 357

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Kohlenstoffreste aufweisende Organosiliciumverbindungen
- **(57)** Kohlenstoffgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, enthaltend Einheiten der Formel

$$^{1}A_{a} R_{b} SiX_{c}O (4-a-b-c)/2,$$
 (I),

wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatom(en) bedeutet, X gleich oder verschieden ist und ein Chloraton oder einen Rest der Formel -OR¹ mit R¹ gleich Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en), der durch Ethersauerstoffatome substituiert sein kann, oder einen Rest der Formel

$$-R^{2} \{ [CH(CH_{3}) CH_{2}O]_{e} [CH_{2}CH_{2}O]_{f} [(CH_{2})_{4} O]_{q} R^{3} \}_{v=1}$$
 (II)

bedeutet, wobei R² einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und der durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln

substituiert ist, y entsprechend der Wertigkeit von Rest R², 2, 3 oder 4 ist, R³ ein Wasserstoffatom oder einen gelenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatom(en) darstellt und e, f und g jeweils unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1-200 ist mit der Maßgabe, daß die Summe $e + f + g \ge 1$ ist,

A ein Rest der Formel

$$-R^4[C_nH_{2n+1}]_{y-1}$$

ist, wobei R4 eine für R2 angegebene Bedeutung hat, y entsprechend der Wertigkeit von Rest R⁴, 2, 3 oder 4 ist und n eine Zahl von 1 bis 40 darstellt,

0, 1 oder 2 ist, o, 1, 2 oder 3 ist und 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, daß die Summe a + b + c ≥ 4 ist und die Organosiliciumverbindung pro Molekül mindestens einen Rest A aufweist.

Beschreibung



Die Erfindung betrifft Kohlenstoffreste aufweisende Organosiliciumverbindungen sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Eine Michael-Addition-ähnliche Reaktion von aminfunktionellen Polyorganosiloxanen mit monoacrylierten Polyoxyalkylenen ist in EP 475 363 A2 (Dow Corning Toray Silicone, 10.09.91) in Anspruch genommen. Eine Umsetzung mit langkettigen Alkylacrylaten wird nicht beschrieben.

Die Umsetzung von Fluor(meth)acrylesterverbindungen mit aminoresthaltigen Polysiloxanen im Zuge einer Michael-Addition-ähnlichen Reaktion wird in der japanischen Offenlegungsschrift JP 8-109580 beschrieben. Die Zusammensetzungen verleihen verschiedenen Textilwaren Wasser- und Ölabweisung, Elastizität sowie Glätte.

Die Chemie von Alkylpolysiloxanen mit langen aliphatischen Resten ist seit langer Zeit wohlbekannt. Die Darstellung erfolgt im Zuge einer Hydrosilylierungsreaktion von ungesättigten Alkylverbindungen mit wasserstoffhaltigen Polysiloxanen unter Platinkatalyse.

Beispiele hierzu werden in den Patenten GB 1,083,476 (GE, 13.09.67), GB 1,041,870 (DC, 07.09.66), US 3,479,290 (GE, 18.11.69) und US 3,518,047 (DC, 30.06.70) beschrieben.

Die Verwendung von Organopolysiloxanen in Reinigungszusammensetzungen, wie z. B. Lösungen zum Waschen von Fensterscheiben, Autopolituren, Glaskeramikpflegemitteln, Metall- und Textilreinigern, ist gut bekannt. In den Veröffentlichungen GB-PS 11 72 479, US-PS 3,681,122 und US-PS 4,124,523 werden im wesentlichen Reinigungsmittel beschrieben, die aus einem Organopolysiloxan, einem Alkalisalz der 3. bis 5. Hauptgruppe, einem Scheuermittel und Wasser sowie gegebenenfalls einem Verdickungsmittel und einem nichtionischem Tensid bestehen. Diese Formulierungen sind zwar grundsätzlich zur Reinigung von Oberflächen geeignet, jedoch ist die pflegende und hydrophobierende Wirkung völlig unzureichend.

In EP 0548789 A1 werden Pflegemittel für harte Oberflächen beschrieben, die im wesentlichen kein organisches Lösungsmittel enthalten und unter Verwendung von bei Raumtemperatur festen Organopolysiloxanen hergestellt werden.

Obwohl bei den jetzt beanspruchten Pflege- und Hydrophobierungsmitteln für Oberflächen ebenfalls bei Raumtemperatur feste Organopolysiloxane verwendet werden, konnten durch den partiellen Einbau von Aminogruppen enthaltenden Substituenten sowohl die bisherigen guten pflegenden und hydrophobierenden Eigenschaften erhalten werden als auch eine deutlich verbesserte Farbsättigung erzielt werden.

In der DE-OS 33 21 289 ist eine Wasser-in-Öl-Emulsion zur Reinigung von Glaskeramikoberflächen beschrieben, die aus einem flüssigen aminofunktionellen Organopolysiloxan, einem cyclischen Dimethylpolysiloxan, einem Polysiloxan-polyoxyalkylenblockcopolymer, einem Scheuerpulver, einem Tensid und Wasser besteht. Die reinigende Wirkung dieser Formulierung ist zwar ebenfalls vorhanden, jedoch ist die Schutzwirkung des enthaltenen flüssigen aminofunktionellen Organopolysiloxans als Schutzfilmbildner, insbesondere gegenüber angebrannten, stark zuckerhaltigen Speiseresten nicht zufriedenstellend. In der DE-PS 29 52 756 werden Zusammensetzungen beschrieben, die ein metalloxid- und/oder aminogruppenhaltiges Polysiloxan, ein Putz- und Reinigungsmittel und zusätzliche Tenside beinhalten. Die betreffenden Pflegemittel besitzen zwar eine reinigende und konditionierende Wirkung, zeigen jedoch eine geringe Lagerstabilität infolge eines kontinuierlichen Viskositätsanstiegs, eine schlechte Auspolierbarkeit und eine ungenügende Schutzwirkung gegenüber anbrennenden, stark zuckerhaltigen Speisen. In der DE-OS 33 27 926 wird eine Emulsionsformulierung dargelegt, die sich aus einem flüssigen aminofunktionellen Polydimethylsiloxan, Emulgatoren, sauren Bestandteilen, einem Lösungsmittel, einem Scheuermittel, Schutzfilmverbesserern und Wasser zusammensetzt. Die betreffenden Pflegemittel leisten zwar eine reinigende und konditionierende Wirkung, weisen jedoch dieselben Nachteile auf, wie sie für DE-PS 29 52 756 beschrieben sind.

Bei den jetzt beanspruchten Pflege- und Hydrophobierungsmitteln für Oberflächen konnte die Schutzwirkung durch den partiellen Einbau von Cyclohexylaminogruppen in die bei Raumtemperatur festen Organopolysiloxane, insbesondere gegenüber angebrannten, stark zuckerhaltigen Speiseresten deutlich verbessert werden.

Unter der Bezeichnung Organopolysiloxane sollen im Folgenden dimere, oligomere und polymere Siloxane verstanden werden.

Gegenstand der Erfindung sind Kohlenstoffgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel

 $A_aR_bSiX_cO_{(4-a-b-c)/2}$ (I),

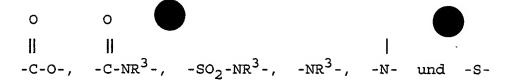
wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

X gleich oder verschieden ist und ein Chloratom oder einen Rest der Formel -OR¹ mit R¹ gleich Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en), der durch Ethersauerstoffatome substituiert sein kann, oder einen Rest der Formel

 $-R^{2}\{[CH(CH_{3}) CH_{2}O]_{e} [CH_{2}CH_{2}O]_{f} [(CH_{2})_{4}O]_{g}R^{3}\}_{v-1} (II)$

bedeutet, wobei R² einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und der durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln



substituiert ist, y entsprechend der Wertigkeit von Rest R² 2, 3 oder 4 ist,

 R^3 ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls mit einer Gruppe -C(O)- substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatom(en) darstellt und e, f und g jeweils unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1-200 ist, mit der Maßgabe, daß die Summe e+f+g \geq 1 ist,

A ein Rest der Formel

$$-R^4[C_2H_{2n+1}]_{y-1}$$
 (III)

ist, wobei R⁴ eine für R² angegebene Bedeutung hat, y entsprechend der Wertigkeit von Rest R⁴ 2, 3 oder 4 ist und n eine Zahl von 1 bis 40 darstellt,

a 0, 1 oder 2 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist und

c 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe a+b+c≤4 ist und die Organosiliciumverbindung pro Molekül mindestens einen Rest A aufweist.

Bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen kann es sich sowohl um Silane handeln, d. h. Verbindungen der Formel (I) mit a+b+c=4, als auch um Siloxane, d. h. Verbindungen enthaltend Einheiten der Formel (I) mit a+b+c≤3. Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen um Organopolysiloxane, insbesondere um solche, die aus Einheiten der Formel (I) bestehen.

Falls es sich bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen um Organopolysiloxane handelt, liegt der durchschnittliche Wert für a bevorzugt von 0,001 bis 1,0, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5, der durchschnittliche Wert für b bevorzugt von 0 bis 3,0, besonders bevorzugt von 0,2 bis 2,5, und der durchschnittliche Wert für c bevorzugt von 0 bis 3,0, besonders bevorzugt von 0 bis 2 ist.

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen besitzen vorzugsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 1 000 000 g/mol, besonders bevorzugt 5000 bis 150 000 g/mol, und vorzugsweise eine Viskosität von 10 bis 1 000 000 mm²/s, besonders bevorzugt 20 bis 100 000 mm²/s, jeweils bei 25°C.

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen können auch wachsartig oder fest sein.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylreste und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Dodecylreste, wie der n-Octadecylrest; Octadecylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, Allyl-, 3-Butenyl-, 5-Hexenyl-, 1-Propenyl- und 1-Pentenylrest; Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest, Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der Phenylethylrest und der Phenylnonylrest.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um gegebenenfalls mit Halogen-, Amin-, Mercapto- oder Ammoniumgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), wobei der Methyl-, der n-Octyl-, der n-Dodecyl- und der n-Octadecylrest besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Alkylreste R¹ sind die für Rest R angegebenen Beispiele für Alkylreste mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest.

Bevorzugt ist der Rest R¹ ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Propylgruppe, insbesondere Methylund Ethylgruppe.

Beispiele für Reste R² sind -(CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-CO-O-,

-(CH₂)₃-N-(CH₂-CH₂-CO-O-)₂,

-(CH₂)₃-N-cyclo-(C₆H₁₁)-CH₂-CH₂-CO-O-,

-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH-CH₂-CH₂-CO-O-,

60

55

5

15

20

25

35

45

Beispiele für Reste R³ sind die für Rest R angegebenen Beispiele für Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatom(en) sowie -CO-CH₃, -CO-CH₂-CH₃ und -CO-CH₂CH₂CH₂CH₃.

Bevorzugt ist der Rest R³ ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Butylgruppe.

Beispiele für X gleich Reste der Formel (II) sind

35

40

50

$$\begin{array}{c} & \circ \\ & || \\ & - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - [\text{OC}_2 \text{H}_4]_9 \text{OCH}_3 \,, \end{array}$$

O

Bevorzugt handelt es sich bei den Resten der Formel (II) um

Bevorzugt liegt der Wert für die Summe e+f+g zwischen 2 und 30, besonders bevorzugt zwischen 4 und 20. Bevorzugt handelt es sich bei X um den Rest -OR¹ mit R¹ gleich der obengenannten Bedeutung, wobei -OCH₃ und -OC₂H₅ besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Rest R⁴ sind die für Rest R² angegebenen Beispiele.

Bevorzugt ist n gleich 2, 4, 6, 8, 9, 10, 12, 18 und 20, besonders bevorzugt 8, 10, 12 und 18.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest A um

-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-CO-O-C₁₂H₂₅,

```
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-Q
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>,
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>,
-(CH_2)_3-N-(CH_2-CH_2-CO-O-C_{10}H_{21})_2
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      5
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>,
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>,
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>,
-(CH_2)_3N(C_6H_{11})CH_2CH_2 - COO-C_{12}H_{25}
-(CH_2)_3N(C_6H_{11})CH_2CH_2 - COO-C_{18}H_{37}
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    10
  -(CH_2)_3-N-(CH_2)_2-NH-CH_2-CH_2-CO-O-C_{12}H_{25}
                                         CH_2 - CH_2 - CO - O - C_{12}H_{25}
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    15
  -(CH_2)_3-N-(CH_2)_2-NH-CH_2-CH_2-CO-O-C_{18}H_{37}
                                                                                                                                                                                                                                und
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    20
                                         CH2-CH2-CO-O-C18H37
  \hbox{-(CH$_2)$_3-N-(CH$_2)$_2-NH-CH$_2-CH$_2-CO-O-C$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{10}$_{1
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    25
                                        CH2-CH2-CO-O-C10H21
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    30
wobei
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>,
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>,
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>,
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>,
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    35
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>,
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>,
-(CH_2)_3N(C_6H_{11})CH_2CH_2 - COO-C_{12}H_{25}
   -(CH_2)_3-N-(CH_2)_2-NH-CH_2-CH_2-CO-O-C_{12}H_{25}
                                                                                                                                                                                                                            und
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    40
                                     CH2-CH2-CO-O-C12H25
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    45
  -(CH_2)_3-N-(CH_2)_2-NH-CH_2-CH_2-CO-O-C_{18}H_{37}
                                         CH2-CH2-CO-O-C18H37
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    50
besonders bevorzugt sind.
      Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Kohlenstoffgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindun-
gen um solche der Formel
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    55
A_hR_{3-h}SiO(SiR_2O)_o(SiRAO)_mSiR_{3-h}A_h (IV),
wobei A und R die oben dafür angegebene Bedeutung haben, h 0, 1 oder 2 ist, m und o jeweils 0 oder eine ganze Zahl von
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   60
```

1 bis 1000 ist, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest A je Molekül enthalten ist und die o-Einheiten (SiR₂O) und die m-Einheiten (SiRAO) beliebig im Molekül verteilt sein können.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Kohlenstoffgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen einen Kohlenwasserstoffgehalt von 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 2 bis 45 Gewichtsprozent, auf.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel

65

 $E_a R_b Si X_c O_{(4-a-b-c)/2}$ (V),

wobei R, X, a, b und c die ob die angegebene Bedeutung haben und E ein Rest -R⁵ cos 6-CH₂-CH₂)_d-NR⁶₂ (VI) oder -R⁷-SH (VII) bedeutet, worin and R⁷ jeweils unabhängig voneinander zweiwertig abstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, R⁶ eine für R¹ oben darür angegebene Bedeutung hat, d 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und in Formel (VI) mindestens ein Rest R⁶ die Bedeutung von Wasserstoffatom hat, mit der Maßgabe, daß pro Molekül mindestens eine Einheit der Formel E enthalten ist, mit Kohlenstoffen der Formel

$$R^{8}O$$

10 | ||

 $CH_{2}=C-C-Z-C_{n}H_{2n+1}$
(VIII)

15

20

umgesetzt werden, wobei

 R^8 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet, Z ein Rest -O- oder -N R^3 - mit R^3 gleich der oben genannten Bedeutung darstellt,

n die oben dafür angegebene Bedeutung hat.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann dabei in Substanz, Lösung oder Emulsion durchgeführt werden.

Beispiele für Reste R⁵ und R⁷ sind lineare oder verzweigte Alkylenreste, wie etwa der 1,2-Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,2-Propylen-, 1,3-(2-Methylpropylen)- und Dimethylmethylenrest.

Bevorzugt handelt es sich bei R⁵ und R⁷ um den 1,3-Propylenrest.

Bevorzugt handelt es sich bei den Resten E der Formel (VI) um

 CCH_2)₃-NH₂,

-(CH₂)₃-NH-cyclo- C_6H_{11} , -(CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-NH₂ und

-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-NH(C₂H₅)₂, wobei -(CH₂)₃-NH₂ und

-(CH₂)₃-NH-CH₂-CH₂-NH₂ besonders bevorzugt sind.

Bevorzugt handelt es sich bei den Resten E der Formel (VII) um -(CH₂)₃-SH.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest E um solche der Formel (VI).

Bevorzugt handelt es sich bei Rest Z um den Rest -O-.

Vorzugsweise sind die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organosiliciumverbindungen solche der Formel

 $E_hR_{3-h}SiO(SiR_2O)_o$ (SiREO)_mSiR_{3-h}E_h (IX),

wobei R, E, h, o und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen um Organopolysiloxanöle mit seiten- und/oder endständigen 3-Amino-n-propyl-, 3-Amino-cyclohexyl-n-propyl- oder N-(2-Aminoethyl)-3-amino-n-propylgruppen mit Aminzahlen von 0,1 bis 5.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Kohlenstoffen der Formel (VIII) um

CH₂=CH-CO-O-C₁₂H₂₅, CH₂=CH-CO-O-C₁₈H₃₇,

CH₂=CH-CO-O-C₈H₁₇,

CH₂=CH-CO-O-C₁₀H₂₁ und

CH2=CH-CO-O-C9H19.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Kohlenstoffen der Formel (VIII) um

CH₂=CH-CO-O-C₁₂H₂₅ und

CH₂=CH-CO-O-C₁₈H₃₇.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (V) sowie die Kohlenstoffe der Formel (VIII) sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Chemie bekannten Methoden herstellbar.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle bekannten Verbindungen, die Michaelreaktion-ähnliche Reaktionen katalysieren, wie beispielsweise Eisessig, Zinn(IV)chlorid, Natriummethylat und Alkaliamide, eingesetzt werden.

Des weiteren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Radikalinitiatoren, wie Azoverbindungen und/oder Peroxoverbindungen, als Katalysatoren zugesetzt werden. Falls derartige Katalysatoren eingesetzt werden, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 0,1-5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der reaktiven Komponenten.

Vorzugsweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren pro Mol des Restes E der eingesetzten Organosiliciumverbindung enthaltend Einheiten der Formel (V) 0,001–10 Mol Kohlenstoffverbindung der Formel (VIII), besonders bevorzugt 0,01–3 Mol, insbesondere 0,1–2 Mol, verwendet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können organische Lösungsmittel, Wasser oder deren Mischungen mitverwendet werden, wobei der Zusatz von organischem Lösungsmittel bevorzugt ist. Beispiele für gegebenenfalls eingesetzte organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, n-Butylacetat, Isopropanol und Dimethoxyethan. Falls Lösungsmittel eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt um Isopropanol und Toluol. Falls Lösungsmittel eingesetzt werden, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 5–50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der reaktiven Komponenten.

65 Falls Lösungsmittel mitverwendet werden, so werden diese nach der erfindungsgemäßen Umsetzung vorzugsweise entfernt

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also zwischen 900 und 1100 hPa durchgeführt. Es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden.

Ferner wird das erfindungs Be Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur vorzugs bis 150°C, besonders bevorzugt 25 bis 120°C, insbesond bis 100°C, durchgeführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können nicht umgesetzte Reste E der Organosmeiumverbindungen (V) weiter mit Säuren zu z. B. Ammoniumgruppen oder alkoxylierten (Meth)acrylaten zur Hydrophilierung der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen umgesetzt werden.

Ferner ist es auch möglich, die erfindungsgemäßen Kohlenstoffgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen dadurch herzustellen, daß die polymeranaloge Michael-Addition-ähnliche Reaktion mit (meth)acrylatfunktionalisierten Organosiliciumverbindungen und monoaminierten Kohlenstoffen durchgeführt wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Kohlenstoffgruppen aufweisenden Organopolysiloxane können mit Organopolysiloxanen (1), bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständigen Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisation aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten equilibriert werden, wodurch beispielsweise die Einstellung des gewünschten Molekulargewichts sowie die gezielte Verteilung der Kohlenstoffgruppen im Molekül ermöglicht wird.

10

20

25

35

45

55

Vorzugsweise werden als lineare, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane solche der 15 Formel

R⁹₃SiO(SiR⁹₂O)_rSiR⁹₃,

als lineare, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Organopolysiloxane solche der Formel

HO(SiR⁹₂O)_sH,

als cyclische Organopolysiloxane solche der Formel

(R⁹₂SiO)_t

und als Mischpolymerisate solche aus Einheiten der Formel

R⁹₂SiO und R⁹SiO_{3/2}

eingesetzt, wobei R9 jeweils gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,

r 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 ist,

s 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 ist und

t eine ganze Zahl im Wert von 3 bis 12 ist.

Die Mengenverhältnisse der bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxane (1) und erfindungsgemäß hergestellten Kohlenstoffgruppen aufweisenden Organopolysiloxane werden lediglich durch den gewünschten Anteil der Kohlenstoffgruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung erzeugten Organopolysiloxanen und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

Bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung werden saure oder basische Katalysatoren, welche die Equilibrierung fördern, eingesetzt, wobei basische Katalysatoren bevorzugt sind.

Beispiele für saure Katalysatoren sind vorzugsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure, Phosphornitridchloride und unter den Reaktionsbedingungen feste, saure Katalysatoren, wie säureaktivierte Bleicherde, saure Zeolithe, sulfonierte Kohle und sulfoniertes Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisat, wobei als saure Katalysatoren Phosphornitridchloride bevorzugt sind. Saure Katalysatoren werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 1000 Gewichtsppm (= Teile je Million), insbesondere 50 bis 200 Gewichts-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organosiliciumverbindungen, verwendet.

Beispiele für basische Katalysatoren sind vorzugsweise Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide in methanolischer Lösung, Phosphoniumhydroxide und Silanolate, wobei als basische Katalysatoren Alkalihydroxide bevorzugt sind. Basische Katalysatoren werden bevorzugt in Mengen von 50 bis 10 000 Gewichts-ppm (Teile je Million), insbesondere 500 bis 2000 Gewichts-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organosiliciumverbindungen, verwendet.

Die gegebenenfalls durchgeführte Equilibrierung wird vorzugsweise bei 80 bis 150°C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa zwischen 900 und 1100 hPa, durchgeführt. Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden.

Das Equilibrieren wird vorzugsweise in 5 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweils eingesetzten Organosiliciumverbindungen, in mit Wasser nicht mischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt.

Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren können absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß es sehr einfach in der Durchführung ist und ein sehr hoher Umsatz erzielt wird.

Des weiteren hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß durch Modifikation der Polymerstrukturen und - kettenlängen bzw. der Silanstrukturen die Hydrophobie der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen auf einfache Art und ganz gezielt eingestellt werden kann.

Ferner hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß keine Übergangs- oder Schwermetalle verwendet werden müssen und die Temperaturbelastung gering ist.

Die erfindungsgemäßen Konstoffgruppen aufweisenden Organosiliciumverbind ein haben den Vorteil, daß sie hydrophobe Eigenschaften haben durch eine hohe Detergenzienbeständigke eichnen.

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Kohlenstoffgruppen aufweisenden Organisaliciumverbindungen den Vorteil, daß sie, falls erforderlich, gezielt hydrophil eingestellt werden können.

Ferner haben die erfindungsgemäßen Kohlenstoffgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen den Vorteil, daß sie durch die verbleibenden Amingruppen einen guten Weichgriff und eine geringe Vergilbungsneigung in der Textil-, Teppich- und Faserpräparation zeigen.

Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Kohlenstoffgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher kohlenwasserstoffhaltige Organosiliciumverbindungen eingesetzt wurden, wie beispielsweise zur Behandlung von textilen Flächengebilden, wie z. B. Geweben, Maschenwaren oder Vliesen, Textilfaserpräparation und Lederbehandlung sowie in der Kosmetik-, Pflegemittel-, Polish-, Lack- und Bauindustrie.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit es nicht anders angegeben ist, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachfolgenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 20°C bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Alle in den Beispielen angeführten Viskositätsangaben sollen sich auf eine Temperatur von 25°C beziehen, sofern nichts anderes angegeben ist.

20 Beispiel 1

30

35

65

15 g (8,9 mmol Amin) eines Polysiloxans mit Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und N-Cyclohexyl-3-amino-n-propylmethylsiloxyeinheiten mit einer Viskosität von 728 mm²/s, 2,1 g (8,9 mmol Acrylat) Acrylsäuredodecylester und 20 g Isopropanol werden im Reaktionsgefäß gemeinsam vorgelegt und unter Rühren auf 80°C temperiert. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden wird die Reaktionslösung filtriert und bei 80°C im Hochvakuum (1 hPa) bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. Es werden 16,2 g (95% d.Th. (= der Theorie)) eines klaren, farblosen Öles der Viskosität 914 mm²/s erhalten

Beispiel 2

10 g (5 mmol Amin) eines Polysiloxans mit Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und 3-Amino-n-propylmethylsiloxy-einheiten mit einer Viskosität von 1810 mm²/s, 0,92 g (5 mmol Acrylat) Acrylsäureisooctylester und 15 g Isopropanol werden im Reaktionsgefäß gemeinsam vorgelegt, und des weiteren wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren. Es werden 10,4 g (95,2% d.Th.) eines klaren, farblosen Öles der Viskosität 1980 mm²/s erhalten.

Beispiel 3

10 g (24 mmol Amin) eines Polysiloxans mit 3-Amino-n-propyldimethylsiloxy- und Dimethylsiloxyeinheiten mit einer Viskosität von 12 mm²/s, 7,8 g (24 mmol Acrylat) Acrylsäureoctadecylester und 20 g Isopropanol werden im Reaktionsgefäß gemeinsam vorgelegt, und des weiteren wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren. Es werden 16,4 g (92% d.Th.) eines klaren, farblosen Öles der Viskosität 668 mm²/s bei 25°C erhalten.

Beispiel 4

10 g (14,6 mmol Amin) eines Polysiloxans mit Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und N-(2-Aminoethyl)-3-amino-n-propylmethylsiloxyeinheiten mit einer Viskosität von 747 mm²/s, 3,1 g (14,6 mmol Acrylat) Acrylsäureisodecylester und 15 g Isopropanol werden im Reaktionsgefäß gemeinsam vorgelegt, und des weiteren wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren. Es werden 11,8 g (90,1% d.Th.) eines klaren, farblosen Öles der Viskosität 1346 mm²/s erhalten.

50 Beispiel 5

10 g (2,49 mmol Amin) eines Polysiloxans mit Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und N-(2-Aminoethyl)-3-amino-n-propylmethylsiloxyeinheiten mit einer Viskosität von 207 mm²/s, 0,49 g (2,49 mmol Acrylat) Acrylsäure-(3,5,5-trimethylhexylester) und 10 g Isopropanol werden im Reaktionsgefäß gemeinsam vorgelegt, und des weiteren wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren. Es werden 10,3 g (98% d.Th.) eines klaren, farblosen Öles der Viskosität 287 mm²/s bei 25°C erhalten.

Beispiel 6

30 g (7,5 mmol Amin) des in Beispiel 5 beschriebenen Polysiloxans, 2,43 g (7,5 mmol Acrylat) Acrylsäureoctadecylester und 20 g Isopropanol werden im Reaktionsgefäß gemeinsam vorgelegt, und des weiteren wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren. Es werden 31,4 g (96,8% d.Th.) eines klaren, leicht gelben Öles der Viskosität 840 mm²/s erhalten.

Beispiel 7

10 g (11 mmol Mercapto) eines Polysiloxans mit Trimethylsiloxy-, Dimethylsiloxy- und 3-Mercapto-n-propylmethylsiloxyeinheiten mit einer Viskosität von 28 mm²/s, 2,64 g (11 mmol Acrylat) Acrylsäuredodecylester, 0,3 g (1,83 mmol) Azoisobutyronitril und 15 g Isopropanol werden im Reaktionsgefäß gemeinsam vorgelegt, und des weiteren wird wie in

Beispiel 1 beschrieben verfahrens werden 11,8 g (93,4% d.Th.) eines gelblichen, klap vieles der Viskosität 114 mm²/s erhalten.

Beispiel 8

20 g (4,98 mmol Amin) des in Beispiel 5 beschriebenen Polysiloxans, 0,49 g (2,49 mmol Acrylat) Acrylsäure-(3,5,5-trimethylhexylester), 1,2 g (2,49 mmol Acrylat) der Verbindung H₂C=CH-C(O)O-(CH₂CH₂O)₉CH₃ und 20 g Isopropanol werden im Reaktionsgefäß gemeinsam vorgelegt und des weiteren wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren. Es werden 21,2 g (97,7% d.Th.) eines klaren, farblosen Öles der Viskosität 380 mm²/s erhalten.

Beispiel 9

Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 0,92 g nur 0,46 g Acrylsäureisooctylester verwendet werden. Nach 4 Stunden Reaktionszeit werden 0,15 g (2,5 mmol) Eisessig zugegeben und analog Beispiel 1 aufgearbeitet. Es werden 9,8 g (92,4% d.Th.) eines klaren, farblosen Öles der Viskosität 15 2540 mm²/s erhalten.

Beispiel 10

Die in Beispiel 3 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 7,8 g 15,6 g Acrylsäureoctadecylester verwendet werden. Es werden 23,8 g (93% d.Th.) eines klaren, farblosen Öles der Viskosität 8340 mm²/s erhalten.

Beispiel 11

Die in Beispiel 3 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß anstelle von 7,8 g Acrylsäureoctadecylester 15,3 g (72 mmol Acrylat) Acrylsäure-isodecylester verwendet werden. Es werden 23,8 g (94,1% d.Th.) eines gelblichen, klaren Öles der Viskosität 953 mm²/s bei 25°C erhalten.

Beispiel 12

160,3 g (8 mmol freie Amingruppen) einer Emulsion eines Siliconöles mit Aminoethylaminopropylgruppen und einem Feststoffgehalt von 23,5 Prozent (Finish CT 95 E, käuflich erwerbbar bei der Wacker-Chemie GmbH) werden mit 1,92 g (8 mmol) Acrylat, Acrylsäuredodecylester versetzt und zwölf Stunden bei Raumtemperatur mit 500 UpM gerührt. Nach der Filtration über ein feinmaschiges Metallnetz erhält man eine stabile opake Emulsion mit einem Festgehalt von 24,5 Prozent.

Beispiel 13

4 Teile des Emulgators Genapol X 060 (Fa. Hoechst AG) und 4 Teile Wasser werden homogen vermischt. 20 Teile des in Beispiel 4 eingesetzten Polysiloxans werden nun langsam und portionsweise eingearbeitet. Mit 74,5 Teilen Wasser wird die homogene Mischung erst langsam, später zügig verdünnt. Die Emulsion wird über feines Perlongewebe filtriert. Die Emulsion wird anschließend mit 1,5 Teilen Essigsäure (konz.) versetzt.

Man erhält die Vergleichsemulsion E1.

4 Teile des Emulgators Genapol X 060 (Fa. Hoechst AG) und 4 Teile Wasser werden homogen vermischt. 20 Teile des in Beispiel 4 hergestellten erfindungsgemäßen Polysiloxans werden nun langsam und portionsweise eingearbeitet. Mit 74,5 Teilen Wasser wird die homogene Mischung erst langsam, später zügig verdünnt. Die Emulsion wird über feines Perlongewebe filtriert. Die Emulsion wird anschließend mit 1,5 Teilen Essigsäure (konz.) versetzt. Man erhält die Vergleichsemulsion E2.

Je 50 g E1 und E2 werden mit 950 g vollentsalztem Wasser vermischt, PES/Baumwoll-Gewebe (65/35) (Bw. bedeutet 50 Baumwolle) wird darin gut eingetaucht und über Foulard abgequetscht (Belastung 30 kg). Die Bw.-Gewebe G1 und G2 werden bei 150°C 5 Minuten getrocknet.

Je 50 g E1 und E2 werden mit 950 g vollentsalztem Wasser vermischt. Weißes Bw.-Gewebe wird darin gut eingetaucht und über Foulard abgequetscht (Belastung 30 kg). Die Bw.-Gewebe G3 und G4 werden bei 150°C 5 Minuten getrocknet.

Griffbeurteilung

Die Griffbewertung erfolgte in einem Handtest nach einer relativen Skala von 0-10, wobei der Wert 10 den jeweils besten Weichgriff darstellt.

Hydrophilie

Die Hydrophilie des Gewebes ist durch die Zeit, gemessen in Sekunden, definiert, die ein Tropfen Wasser benötigt, um a) das Gewebe anzunetzen und um b) vollständig vom Gewebe aufgesaugt zu werden.

65

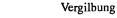
55

60

5

10

25



Der Grad der Vergilbung wurde mit einem Farbmeßgerät (Minolta Chromameter CR 200) festgestellt. Der gemessene Gelbwert b+ wurde mit der unbehandelten Probe als Referenz verglichen und als b+ festgehalten:

 $\Delta b+=b+(Probe)-b+(Referenz).$

5

25

35

60

65

Abnehmende Vergilbung bedeutet kleinere b+ Werte.

10	Gewebe	Weichgriff	Hydrophilie Annetzzeit[s]Saugzeit[s]		Vergilbung
15	G1	8	50	156	
	G2	10	7	53	
20	G3				2,87
	G4				0,72
	Blindwert	0	1	5	

Das Ergebnis zeigt, daß das erfindungsgemäße Siliconöl aus Beispiel 5 in der erfindungsgemäßen Emulsion E2 dem Gewebe G2 gegenüber dem Gewebe G1 mit dem nicht umgesetzten Siliconöl aus Beispiel 5 in der Emulsion E1 einen noch besseren Weichgriff verleiht.

Ebenso wird die Saugfähigkeit des mit der Emulsion E2 behandelten Gewebes G2 wesentlich besser erhalten, als bei dem mit der Emulsion E1 behandelten Gewebe G1.

Die Vergilbung des mit der erfindungsgemäßen Emulsion E2 ausgerüsteten Baumwollgewebes G4 ist deutlich geringer als die Vergilbung des Baumwollgewebes G3, das mit der Vergleichsemulsion E1 ausgerüstet wurde.

Beispiel 14

Das Beispiel beschreibt die Herstellung eines Reinigungs- und Pflegemittels für Glaskeramikoberflächen unter Verwendung des in Beispiel 1 hergestellten erfindungsgemäßen Organopolysiloxanes in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit folgender Zusammensetzung:

0	Erfindungsgemäßes Organopolysiloxan aus Beispiel 1	20 Gew.%
5	Lineares Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 350 mm ² /s bei 25°C	2 Gew.%
	Flüssiger aromatenfreier Kohlenwasserstoff mit Siedebereich 180 - 210°C	26 Gew.%
0	Nichtionogener Emulgator (z.B. Fettalkoholpolygly- kolether mit ca. 10 Ethylenoxideinheiten)	10 Gew.%
	Zitronensäure	1 Gew.%
;	Tonerde der Teilchengröße 1 - 100 mm	10 Gew.%
	Wasser	31 Gew.%

Die beiden Organopolysiloxane wurden zusammen mit dem flüssigen aromatenfreien Kohlenwasserstoff und dem Emulgator zu einer Ölphase vermischt. Anschließend wurde unter ständigem Rühren das Wasser langsam zugegeben. Zum Schluß wurden die Zitronensäure und die Tonerde eindispergiert.

Erhalten wurde eine lagerstabile, dickflüssige Öl-in-Wasser-Emulsion.

Beispiel 15

Das Beispiel beschreibt die Herstellung eines Reinigungs- und Pflegemittels für Glaskeramikoberflächen mit der glei-

chen Zusammensetzung wig aus Beispiel 1 das in Beispi

Beispiel 14 beschrieben, mit dem Unterschied, dem erfindungsgemäßen Öl ngesetzte Öl verwendet wurde.



5

10

15

20

25

30

35

40

55

65

Beispiel 16

Das Beispiel beschreibt die vergleichende Testung der Reinigungs- und Pflegewirkung der in den Beispielen 14 und 15 hergestellten, erfindungsgemäßen Pflegemittelformulierungen.

Durchführung

Auf eine leicht verschmutzte Dekorglaskeramikplatte mit den Abmessungen von 25 cm × 25 cm wurden jeweils ca. 1 g der in den Beispielen 14 und 15 beschriebenen, erfindungsgemäßen Pflegemittel aufgetragen und gleichmäßig verteilt. Anschließend wurde die Platte mit einem feuchten Haushaltstuch so lange poliert, bis die Oberfläche streifenfrei er-

Beurteilt wurden an dieser Stelle die Reinigungswirkung und die Griffestigkeit des Schutzfilms.

Anschließend wurde zur Überprüfung der Schutzwirkung die Oberfläche mit einer ca. 3 mm hohen Schicht Zucker bestreut und bis zur völligen Karamelisierung bzw. Carbonisierung des Zuckers aufgeheizt. Nach dem Erkalten wurden die Haftung des karamelisierten Zuckers, die Leichtigkeit und Vollständigkeit des Ablösens von der Oberfläche sowie die Oberflächenbeschaffenheit in Bezug auf Beschädigungen (Schollenbrüche) beurteilt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Pflegemittel aus Beispiel	14	15
Polierbarkeit	gut	gut
Reinigungswirkung	sehr gut	gut
Substantivität	gut	gut
Schutzwirkung (Trenneffekt und Oberflächenbeschaffenheit)	sehr gut	schlecht

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Organosiloxane und die daraus hergestellten, erfindungsgemäßen Pflegemittel zur Reinigung und Pflege von Glaskeramikflächen hinsichtlich ihrer reinigenden und schützenden Wirkung herkömmlichen Organosiloxanen, die den Stand der Technik darstellen, deutlich überlegen sind.

Patentansprüche

1. Kohlenstoffgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, enthaltend Einheiten der Formel

$$A_a R_b SiX_c O_{(4-a-b-c)/2}$$
 (I),

wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatom(en) bedeutet,

X gleich oder verschieden ist und ein Chloratom oder einen Rest der Formel -OR¹ mit R¹ gleich Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en), der durch Ethersauerstoffatome substituiert sein kann, oder einen Rest der Formel

$$-R^{2}\{[CH(CH_{3})CH_{2}O]_{e}[CH_{2}CH_{2}O]_{f}[(CH_{2})_{4}O]_{g}R^{3}\}_{y-1} \quad (II),$$

bedeutet, wobei R² einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, und der durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln

substituiert ist, y entsprechend der Wertigkeit von Rest R², 2, 3 oder 4 ist, R³ ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls mit einer Gruppe -C(O)-substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatom(en) darstellt und e, f und g jeweils unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1-200 ist mit der Maßgabe, daß die

Summe $e+f+g \ge 1$ ist,

 $-R^4[C_nH_{2n+1}]_{y-1}$





ist, wobei R⁴ eine für R² angegebene Bedeutung hat, y entsprechend der Wertigkeit von Rest R⁴, 2, 3 oder 4 ist und n eine Zahl von 1 bis 40 darstellt.

0, 1 oder 2 ist,

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

65

0, 1, 2 oder 3 ist und

0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe a+b+c≥4 ist und die Organosiliciumverbindung pro Molekül mindestens einen Rest A aufweist.

- 2. Kohlenstoffgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein durchschnittliche Molekulargewicht von 400 bis 1 000 000 g/mol aufweisen.
- 3. Kohlenstoffgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß n gleich 2, 4, 6, 8, 9, 10, 12, 18 oder 20 ist.
- 4. Kohlenstoffgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um solche der Formel

 A_hR_{3-h} SiO (SiR₂O)_o SiRAO)_m SiR_{3-h} A_h (IV)

handelt, wobei A und R die oben dafür angegebene Bedeutung haben, h 0, 1 oder 2 ist, m und o jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 ist mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest A je Molekül enthalten ist und die o-Einheiten (SiR₂O) und die m-Einheiten (SiRAO) beliebig im Molekül verteilt sein können.

5. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, da-durch gekennzeichnet, daß Organosiliciumverbindungen, enthaltend Einheiten der Forme!

 $E_a R_b Si X_c O_{(4-a-b-c)/2}$ (V),

wobei R, X, a, b und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben und E ein Rest -R⁵-(NR⁶-CH₂-CH₂)_d-NR⁶₂ (VI) oder R⁷-SH (VII) bedeuten, worin R⁵ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander zweiwertige, unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasststoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatom(en) bedeuten, R⁶ eine für R¹ oben dafür angegebene Bedeutung hat, d 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und in Formel (VI) mindestens ein Rest R⁶ die Bedeutung von Wasserstoffatom hat,

mit der Maßgabe, daß pro Molekül mindestens eine Einheit der Formel E enthalten ist, mit Kohlenstoffen der Formel

R⁸0

$$CH_2 = C-C-Z-C_nH_{2n+1}$$
 (VII),

45 umgesetzt werden, wobei

R⁸ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet, Z ein Rest -O- oder NR³ mit R³ gleich der obengenannten Bedeutung darstellt, n die oben dafür angegebene Bedeutung hat.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den eingesetzten Organosiliciumverbindungen um solche der Formel

 E_hR_{3-h} SiO (SiR₂O)_o (SiREO)_m SiR_{3-h} E_h (IX)

handelt, wobei R, E, h, o und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den eingesetzten Kohlenstoffen der Formel (VIII) um

 $CH_2 = CH-CO-O-C_{12}H_{25},$

 $CH_2 = CH-CO-O-C_{18}H_{37}$, $CH_2 = CH-CO-O-C_8H_{17}$,

 $CH_2 = CH-CO-O-C_{10}H_{21}$ und

 $CH_2 = CH-CO-O-C_9H_{13}$ handelt.

- 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5-7, dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol des Restes E der eingesetzten Organosiliciumverbindung, enthaltend Einheiten der Formel (V), 0,001-10 Mol Kohlenwasserstoffverbindung der Formel (VIII) verwendet werden.
 - 9. Verfahren zur Behandlung von Textilausrüstung und Kochfeld (Ceramfeld), dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenstoffreste aufweisende Organosiliciumverbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 verwendet werden.
 - 10. Textil oder Kochfeld (Ceramfeld), dadurch gekennzeichnet, daß sie Kohlenstoffreste aufweisende Organosiliciumverbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 aufweisen.